Zur Chemie und Morphologie des Bleiweisses

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Hermann Hostettler

von Wahlern

PFÄFFIKON-Zch.
Buch- und Kunstdruckerei A. Peter
1932

Zur Chemie und Morphologie des Bleiweisses

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Hermann Hostettler

von Wahlern

PFÄFFIKON-Zch.
Buch- und Kunstdruckerei A. Peter
1932

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter* angenommen.

Bern, den 19. Februar 1929.

Der Dekan:
sig. Prof. *S. Mauderli.*

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter* im anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die stete Anregung und reichliche Förderung, die er mir zu jeder Zeit zuteil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen XV Fasciculus Sextus.

Zur Chemie und Morphologie des Bleiweisses

experimentell bearbeitet von **H. Hostettler.**

(22. X. 32.)

I. Einleitung.

Die folgende Untersuchung bezieht sich auf eine Reaktion, die unser Interesse dadurch erregte, dass eine scheinbar einfache chemische Umbildung eines festen Körpers unter einigermassen ungewöhnlichen morphologischen Begleiterscheinungen vor sich geht: In Wasser suspendiertes Bleioxyd verwandelt sich beim Einleiten von Kohlendioxyd unter gewissen Voraussetzungen in eine eigentümlich voluminöse Masse von bas. Carbonat, die als solche beständig ist und erst nach weiterer Kohlendioxyd-Aufnahme unter Bildung von normalem Carbonat wieder auf ein Volumen etwa von dem des Ausgangskörpers zurückgeht. Zu den Voraussetzungen gehört, dass das Oxyd in geeigneter Dispersität, der Gasstrom mit nicht zu hohem Kohlendioxyd-Gehalt zur Verwendung kommen.

Die Reaktion bildet die Grundlage eines technischen Verfahrens zur Herstellung von kolloiddispersem Bleiweiss[1]), das sich als selbständige Methode neben sonstige Prozesse der Bleiweissbereitung stellt. Infolgedessen berührt die Beschäftigung mit ihr die Frage der Bleiweissbildung im Hinblick auf folgenden Sachverhalt:

Bleiweiss ist bas. Bleicarbonat, das nach *Pleissner*[2]) nur mit der Zusammensetzung $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ als chemisches Individuum existiert; aber nicht jede Reaktion, bei der die Verbindung entsteht, liefert „Bleiweiss", d. h. den altbewährten Farbkörper, der einer Summe bestimmter Eigenschaften seine ausgedehnte Verwendung verdankt. Dieser wird bekanntlich nach einer Reihe eigenartiger empirischer Verfahren gewonnen, die auf mehr oder minder verwickelten Vorgangskombinationen beruhen; Bleiweiss ist also eine besondere Bildungsform jener Stoffart. Die Produkte der verschiedenen Herstellungsweisen werden nun hinsichtlich ihrer Bleiweisseigenschaften, (unter denen das weisse Aussehen durchaus nicht die allein ausschlaggebende ist), auch noch wieder verschieden

[1]) vgl. *Zimmer*, Bleiweiss und and. Bleifarben (*Steinkopff*, 1926), S. 31 — D. R. P. 444 431.

[2]) Mitt. K. Gesundheitsamt, **26**, Heft 3 (1907).

beurteilt: „Kammerbleiweiss“ ist etwas anderes als „Niederschlagsbleiweiss“, „holländisches“ anders als „englisches“ usw.; die allgemeine Bildungsform „Bleiweiss“ kann somit ihrerseits in konstanten, feiner differenzierten Spielarten entstehen.

Schon durch diese Tatsachen gewinnt „der Fall Bleiweiss“ Interesse für das Problem der genetischen Stoffbildung. Hinzu kommt, dass die gebräuchlichen Verfahren gewisse gemeinsame Eigentümlichkeiten aufweisen, die offenbar die Grundlagen für die Hervorbringung der Bleiweisseigenschaften enthalten. Einerseits nämlich sind die chemischen Prozesse irgendwie an feste Reaktionsteilnehmer (met. Blei oder Bleioxyd) gebunden und müssen daher unter den Gesichtspunkten, die für topochemische Reaktionen gelten, betrachtet werden; anderseits wird die Erzeugung gerade bei den Verfahren, die im Rufe stehen, die „besten“ Bleiweissorten zu geben, unter einem für einfache anorganische Stoffe im allgemeinen nicht üblichen Zeitaufwande betrieben. In diesen Zügen der technischen Gewinnung kommen aber Prinzipien zur Geltung, die sonst für natürliche Stoffbildungsprozesse charakteristisch sind; ein spezieller Bleiweissprozess bietet infolgedessen in manchem das Bild eines Naturvorgangs, der, wie es bei einem solchen so häufig geschieht, eine bestimmte Stoffart zugleich in typischer, bei Abwandlung der Bedingungen spezifisch variierter Form hervorbringt.

Ein vergleichendes Studium der Erzeugungsweisen von Bleiweiss sollte hiernach einen Einblick in die massgebenden Umstände seiner Bildung, und damit zugleich in allgemeingültige Beziehungen der physikalisch-chemischen Morphologie verschaffen. Versuche in dieser Richtung wurden von *H. Roesti*, *F. Bosshardt*, *E. Knudsen*[1]) unternommen. Sie haben gezeigt, wie verwickelt die Vorgänge, die gewöhnlich in einfachen chemischen Gleichungen wiedergegeben werden, in der Wirklichkeit sind, und dass der Körper „Bleiweiss“ erst dann angemessen beschrieben ist, wenn die einzelnen Reaktionen, die in den Darstellungsprozessen kombiniert und übereinandergelagert sind, herausgeschält und die formbestimmenden Einflüsse ihrer Bedingungen und Begleiterscheinungen erkannt sein werden.

In diesem Zusammenhang schien die Untersuchung der eingangs genannten Reaktion, die nach dem praktischen Befunde ein Produkt von Bleiweisseigenschaften liefert, nützlich sein zu können; sie wurde aber vor allem durchgeführt, weil sie besonders auch eine Verfeinerung unserer Kenntnisse und Anschauungen über die für das Naturgeschehen so überaus wichtigen topochemischen Reaktionen disperser Körper in flüssigen Medien von einem einfachen Beispiel aus versprach.

[1]) Diss. Bern 1922, 1924, 1927. — Jahrb. d. Phil. Fak. II der Univ. Bern. Bd. II, IV, VIII.

II. Versuche über Carbonatisierung von dispersem Bleioxyd in Wasser.

A. Ausgangsmaterial.

Für die unmittelbare Überführung von Bleioxyd in Bleiweiss eignet sich nach der zitierten Patentschrift besonders eine Bleiglätte, die durch Verdichtung von Oxyddampf im gasförmigen Medium gewonnen wird, doch spielt sich der Vorgang in analoger Art auch bei Verwendung „kompakt-disperser" Formen ab, wie sie bei topochemischer Umsetzung oder Zersetzung gewisser fester Bleiverbindungen entstehen. Gewöhnliche dichtkörnige bzw. sichtbar krystalline Glätte wird bei der gleichen Behandlung nur langsam und unvollkommen carbonatisiert; die auffälligen morphologischen Veränderungen treten nicht ein, und das Produkt hat nicht die Eigenschaften von Bleiweiss.

In der Tat liess sich die geschilderte Erscheinungsfolge bei der Carbonatisierung gut an dem Aerogel beobachten, das wir zuerst herstellten, indem wir metallisches Blei unter Aufblasen von Luft im Lichtbogen verdampften und den Oxydrauch elektrisch niederschlugen[1]).

Für die eingehenderen Versuche zogen wir es vor, ein Produkt zu benützen, das nach dem gleichen Prinzip von der *Th. Goldschmidt A.-G.* in Essen im grossen erzeugt wird, da wir so die insgesamt benötigte Menge in gleichmässigerer, zugleich sehr reiner Beschaffenheit erhielten als mit Laboratoriumsmitteln im kleinen[2]).

Das uns in ausgesuchter Qualität zur Verfügung gestellte Material hatte das „Schüttgewicht" 2,1 bzw. 1,2; d. h. 10 cm^3 der trockenen Substanz wogen 2,1 bzw. 1,2 g; beide Produkte verhielten sich bei der Verwendung nicht wesentlich verschieden.

Trocken auf dem Objektglas ausgestrichen teilt sich das Bleioxyd-Aerogel zu rundlichen Partikeln von $< 0{,}5\ \mu$ Durchmesser auf. In Wasser bilden sich Körnchen, die sich leicht wieder in die primären Teilchen trennen lassen und, besonders beim Zusatz kleinster Mengen verdünnter Säuren oder gewisser Farbstoffe, in lebhafte *Brown*'sche Bewegung kommen.

Wird in eine Suspension dieses Oxyds Kohlendioxyd eingeleitet, so erfährt die feste Phase die eingangs beschriebene starke Volumenvergrösserung, die als „Quellung" bezeichnet werden mag, obwohl der Vorgang nicht im gewöhnlichen Sinne einer solchen entspricht.

B. Versuchsführung.

1. Eine zuverlässig arbeitende Apparatur gestattete, den Reaktionsverlauf in seinen Grundzügen und in seiner Abhängigkeit von einzelnen Faktoren und speziellen Bedingungen vergleichbar zu beobachten. Die Anordnung ist in Fig. 1 skizziert.

[1]) *Kohlschütter* und *Tüscher*, Z. El. Ch. **27**, 225 (1921).

[2]) Die Durchschnittsanalyse ergibt = 0,006—0,008% FeO, einige hundertstel % S, 0,2—0,3 % CO_2, Rest PbO. —

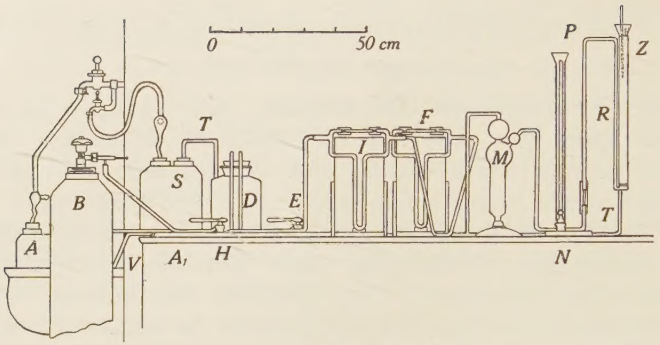

Fig. 1.

Das Reaktionsgas wurde aus CO_2 und Luft gemischt, indem ersteres einer Bombe mit flüssigem CO_2 entnommen, letztere aus einer Druckflasche (in der Abbildung nicht sichtbar) oder durch ein Gebläse A, die nach Belieben angeschlossen werden konnten, zugeführt wurde. Die Luft gelangte zum Ausgleich von Druckschwankungen zunächst in einen Windkessel D, passierte einen Feinregulierhahn E und ein Strömungsmanometer F und wurde durch ein T-Stück mit dem Kohlendioxyd vereinigt, das ebenfalls durch einen Regulierhahn H und ein weiteres Strömungsmanometer J gegangen war. Durch entsprechende Einstellung der Strömungsgeschwindigkeiten wurde das gewünschte Mischungsverhältnis erzielt; zur Erreichung vollständiger Durchmischung war hinter der Vereinigungsstelle noch eine leere Spiralwaschflasche M eingeschaltet. Das Gasgemisch konnte nun durch einen Dreiweghahn N entweder in das Reaktionsgefäss R oder durch ein Ventil P mit regulierbarer Quecksilbersäule nach aussen abgeleitet werden.

In das Reaktionsgefäss R trat der Gasstrom von unten durch eine Filterplatte aus Glasfrittmasse ein. An dem Rohr war eine mm-Skala mit dem Nullpunkt an der Platte angebracht. Zur Konstanthaltung bzw. Variation der Temperatur war das Gefäss von einem Wasserzylinder umgeben (in der Fig. weggelassen).

Nach Einregulierung der Gasströme, die zunächst unter Ableitung durch das Quecksilberventil erfolgte, wurde das Reaktionsrohr mit der PbO-Suspension beschickt und ihm das Gas durch den Dreiweghahn zugeführt. Die Möglichkeit rascher Umschaltung des Gasstroms sicherte die genaue Einhaltung der Einwirkungszeiten. Die Reaktionsmasse wurde lebhaft aufgewirbelt, wenn der Strömungsdruck angemessen gewählt war.

Hierbei trat eine starke Schaumbildung in der Art auf, dass grosse Blasen, die viel Material mitnahmen, in den oberen leeren Teil des Rohres hinaufliefen, und die Durchführung der Versuche hing geradezu davon ab, dass ihr wirksam begegnet wurde. Dies wurde nach Erfahrungen von *Knudsen* erreicht, indem ein feiner Luftstrahl gegen die aus der Flüssigkeitsoberfläche aufsteigenden ziemlich zähen Blasen gerichtet wurde. Der Blasenzerstörer Z bestand infolgedessen aus einem Rohr mit kapillarer Öffnung, das von oben in das Reaktionsrohr eingeführt war. Der Luftstrom wurde durch das speziell eingebaute Gebläse S geliefert.

2. Die Beobachtungen bezogen sich zunächst auf die Änderung des Volumens — die „Quellung“ —, die das Material im Verlauf der Reaktion erfuhr. Hierbei wurden sehr unregelmässige Resultate erzielt, solange so gearbeitet wurde, dass die Umwandlung ein und derselben Probe bei häufiger Unterbrechung für die Volumenbeobachtung verfolgt wurde. Der Grund dafür ist, dass im Sedimentationszustande Veränderungen stattfinden, die bei der Fortführung der Kohlendioxyd-Behandlung den Umwand-

lungsprozess nicht wieder genau an dem Punkte anknüpfen lassen, den er bei der Unterbrechung erreicht hatte (s. u.). Infolgedessen wurden Einzelversuche mit immer neuer Beschickung und jedesmal verlängerter Einwirkungszeit angestellt, so dass sich das Material während der Reaktion dauernd im Suspensionszustande befand. Tatsächlich wurden so gut übereinstimmende Werte und glatte Kurven erhalten, — ein Beweis, dass die Reaktion regelmässig verläuft und sich trotz der Heterogenität des Systems als ein fast stationärer Vorgang abspielt.

Eine erste Serie (I) von 17 Versuchen, die die Kurve Fig. 2 ergab, wurde mit 1 g PbO auf 50 cm^3 H_2O und 20% CO_2 auf 80% Luft durchgeführt, die Behandlung von Versuch zu Versuch um 1 Minute verlängert, die Sedimentationshöhe in mm nach gleichen Zeiten, nach denen sie sich nur wenig änderte, abgelesen.

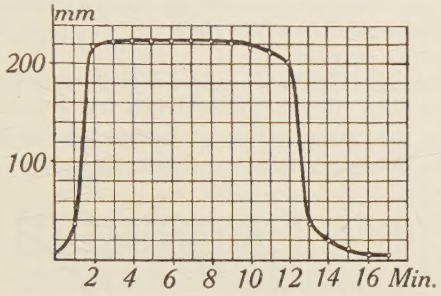

Fig. 2.

Sofort nach Zuführung des Gases wird jedesmal ein charakteristischer Seidenglanz sichtbar, wie er aufzutreten pflegt, wenn aus einer Bleioxyd-Lösung basisches Carbonat gefällt wird (s. u.), doch verschwindet dieser sehr rasch wieder. Die ganze Masse wird breiig und weisslich, um bei länger fortgesetzten Versuchen zu einem gelblichweissen Bodenkörper nahezu von Anfangsvolumen zusammenzusinken.

Eine zweite Serie (II) von 21 Versuchen mit je 2 g PbO auf 50 cm^3 Wasser und von Versuch zu Versuch um 2 Minuten verlängerten Einwirkungszeiten ergab die Kurve Fig. 3.

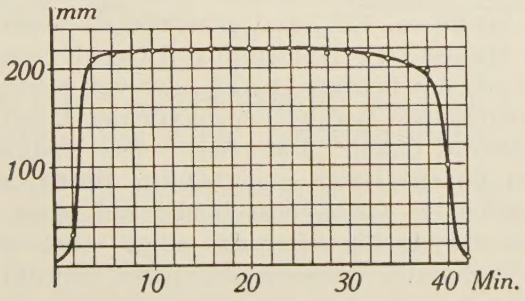

Fig. 3.

Aus dem Vergleich mit Fig. 2 geht hervor, dass die zur vollständigen Umwandlung von PbO in $PbCO_3$ nötige Zeit nicht proportional der angewendeten Oxydmenge ist. Versuche, bei denen die PbO-Menge bis auf 6 g für 50 cm^3 Wasser gesteigert wurde, nahmen bei gleicher Gasverdünnung (20% CO_2) in entsprechend verlängerten Zeiten den gleichen Verlauf. Die Zeiten bis zur Erreichung des Endzustandes waren folgende:

g PbO/50 cm^3 H_2O .	1	2	3	4	5	6
Endzustand nach .	17′	42′	65′	90′	120′	150′
Zeit/g PbO	17′	21′	22,3′	22,5′	24′	25′

Im maximalen Quellungszustande erfüllten die Umsetzungsprodukte von 3 g/50cm^3 an nach Abstellung des Gasstroms fast das gesamte Flüssigkeitsvolumen.

3. Analysen. — Die Produkte der einzelnen Versuche aus der Serie I und II wurden vakuum-trocken nach der für Bleiweiss gebräuchlichen Methode durch Erhitzen im trockenen Luftstrom unter Wägung von PbO, CO_2, H_2O analysiert.

Zur Vermeidung von Unsicherheiten infolge des verschiedenen Trocknungsgrades wurde der gefundene Wassergehalt von der Einwaage abgezogen und nur der PbO- und CO_2-Gehalt zur Beurteilung benützt.

Der Carbonatisierungsgrad in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit ist in Fig. 4 dargestellt.

Die Kurven in Fig. 2—4 lassen sich je in drei Stücke unterteilen, die für die Sedimentation und den CO_2-Gehalt einander gut entsprechen.

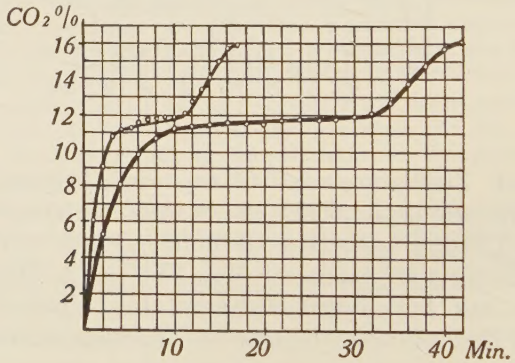

Fig. 4.

Die Aufnahme von Kohlendioxyd erfolgt danach in den ersten Minuten rasch bis zu einem Gehalt von ca. 10,5%, steigert sich dann langsam bis zu ca. 12% und geht von da wieder rasch bis zu ca. 16%. Der theoretische Kohlendioxyd-Gehalt von entwässertem ⅓-basischem Carbonat beträgt 11,67%, der von normalem Carbonat 16,48%; der analytische Befund bei maximaler Quellung entspricht also sehr annähernd einem „Bleiweiss". Die Endprodukte weisen einen etwas zu hohen Gehalt an PbO für $PbCO_3$ auf; sie zeigen zudem einen Stich ins Gelbe, was beides auf einen geringen Rest unverwandelten Oxyds hinweist, das somit auch im gequollenen Material noch vorhanden gewesen sein muss, obwohl es weder hier noch dort direkt nachweisbar war.

4. Röntgenographische Untersuchung. — Herr Dr. *H. Nitschmann* hat Debyeogramme von Produkten aus verschiedenen Teilen der Serie I aufgenommen und mit ihnen auch das Ausgangsmaterial und krystalline Carbonate sowie Hydroxyd und andere Formen von Oxyd und Bleiweiss verglichen. Danach entspricht das Aerogel der gelben Modifikation $PbO_{rhomb.}$, die in dem gequollenen Material nur ganz im Anfang nachweisbar ist. Weiterhin bekommt man — im Gegensatz zu deutlich krystallinen Präparaten — sehr flaue Spektren von basischem Carbonat, bis schliesslich ziemlich unvermittelt das reine $PbCO_3$-Spektrum vorliegt. Die Aufnahmen werden in anderem Zusammenhange mitgeteilt.

5. Potentiometrische Versuche. — Da die Umsetzung von einer ausgesprochen basischen Substanz[1]) über das $\frac{1}{3}$-basische zum neutralen Salz führt, wurde versucht, den Verlauf durch p_H-Messungen zu verfolgen.

In Lösungen, die mit den nach verschiedenen Zeiten erhaltenen getrockneten Produkten ins Gleichgewicht gebracht waren, wurde das p_H mit der Wasserstoffelektrode bestimmt[2]).

Die Umsetzungsprodukte der Versuchsserie I wurden mehrmals durchgemessen: Fig. 5 enthält die gefundenen Werte den Einwirkungszeiten von CO_2 zugeordnet. Das p_H bleibt anfänglich in der Nähe des Wertes für PbO, springt dann auf die saure Seite, fällt hier schnell von 6,63 auf 6,44 und weiterhin langsam auf 6,23.

Zum Vergleich wurden noch einmal dieselben Produkte unter strenger Einhaltung der Bedingungen für die Versuche 1—17 hergestellt, auf Glasfiltern abfiltriert, aber ohne vorherige Trocknung wieder in Wasser aufgeschwemmt und nach längerem gründlichem Durchleiten von Wasserstoff gemessen. Die Werte sind in Fig. 6, wieder auf die Reaktionszeiten bezogen, zusammengestellt; die Übereinstimmung in beiden Versuchsreihen ist sehr befriedigend.

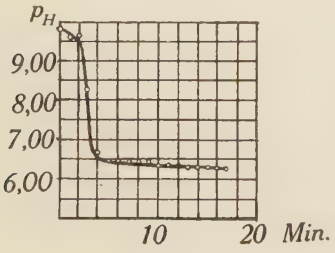

Fig 5.

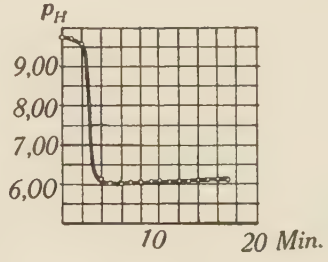

Fig. 6.

Das p_H der frischen Produkte lag etwas niedriger als das der getrockneten, was davon herrühren dürfte, dass das dis-

[1]) Löslichkeit von $PbO_{rhomb.}$ nach *Pleissner* (l. c.) 0,31 Millimol/l.

[2]) Um bei der geringen Löslichkeit der in Frage kommenden Verbindungen rasche und scharfe Einstellungen zu erhalten, wurde trotz gewisser Bedenken Natriumnitrat als neutraler Elektrolyt zugesetzt, da die Verwendung sonst hierfür gebrauchter Neutralsalze besonders für die Messungen im basischen Bereich wegen der Bildung schwerlöslicher basischer Salze und entsprechender Mengen OH' ausgeschlossen werden mussten.

perse Material Kohlendioxyd festhält, das mit der Umbildung zu Carbonat frei wird; in den späteren Stadien der Reaktion steigt dementsprechend das p_H schwach an. Im übrigen schliesst sich das Bild, das die Resultate vom Reaktionsverlauf geben, dem aus der Sedimentation und den analytischen Daten gewonnenen gut an.

6. Einfluss der Kohlendioxyd-Konzentration im Versuchsgas. — Die Wirkung wechselnden CO_2-Gehaltes auf die „Quellbarkeit" wurde im Bereich von ca. 0,05 bis 100% untersucht.

Wurde statt eines — wie bisher — 20% CO_2 enthaltenden Gasstromes 100- und 50-proz. Gas benutzt, so wurde (nach zirka 3′) eine maximale Sedimentationshöhe von höchstens 50 mm (gegenüber ca. 220 mm bei 20%) erreicht. Das Produkt war gelb wie der Ausgangskörper und blieb es auch im Endzustand.

Bei Senkung der CO_2-Konzentration auf 10% füllte die gequollene Masse nach 12′ das ganze Flüssigkeitsvolumen und war fast reinweiss; nach 42′ sank sie rasch als normales Carbonat zusammen, das ebenfalls heller als bei 20-proz. Gas war. — Mit 1% CO_2 verlängerte sich die Reaktionszeit erheblich; nach 60′ betrug die Sedimentationshöhe 196 mm, das Endprodukt lag nach 240′ vor. — Auch mit gewöhnlicher CO_2-haltiger Luft geht die Reaktion noch von statten, doch dauerte es 3 h, bis die Masse, die rein weiss war, die ganze Flüssigkeit einnahm; das normale Carbonat, das nach 16 h entstanden war, war ebenfalls rein weiss im Gegensatz zu allen sonst erhaltenen Endkörpern.

Die Versuche deuten darauf hin, dass eine nach Massgabe ihrer Bindung abgestimmte, „diachrone" Zuführung von Kohlensäure zu den Voraussetzungen des chemisch-morphologischen Effektes gehört. Hohe Kohlendioxyd-Konzentration passiviert das Oxyd für die Umwandlung. Wenn Regelmässigkeit und Vollständigkeit der Umsetzung bei angemessen kurzer Reaktionszeit angestrebt wird, erscheint unter den gewählten Versuchsbedingungen die Anwendung von 10-proz. Gas am günstigsten.

7. Einfluss der Temperatur. — Kleine Schwankungen der Raumtemperatur, bei der die bisherigen Versuche ausgeführt wurden, schienen den Reaktionsverlauf nicht merklich zu ändern. Da aber von dem die Suspension passierenden Kohlendioxyd nur der sich lösende Teil zur Reaktion kommt, war bei beträchtlicheren Abweichungen nach oben und unten ein stärkerer Einfluss zu erwarten. Einige Versuche hierüber wurden mit 10% CO_2 und 1 g PbO/50 cm^3 H_2O angestellt.

Kühlung des Reaktionsrohrs mit Eiswasser (die Temperatur der Suspension hielt sich bei 1°), bewirkte, dass die Masse eine noch geringere Volumenvergrösserung als bei 100% CO_2 erfuhr und ihre gelbe Farbe beibehielt; bei 10° quoll sie schon erheblich auf, blieb aber, ebenso wie das Endprodukt, ebenfalls noch gelb. — Bei 30° trat merkliche Verlangsamung der Umsetzung ein, dagegen wurde das Produkt weiss. — Beide Effekte verstärkten sich noch bei 60°; die sehr schön weisse Masse, die den ganzen Flüssigkeitsraum einnahm, hielt ihren Zustand ziemlich hartnäckig fest, bis sie schliesslich unter Umwandlung in das Carbonat schnell zusammenbrach.

In der Hauptsache scheint die Wirkung der Temperatur auf die einer Konzentrationsänderung von H_2CO_3 hinauszulaufen, so dass

sie mit derjenigen verschiedener Verdünnung des Reaktionsgases korrespondiert, doch wird bei erhöhter Temperatur wahrscheinlich auch die Umwandlung zum normalen Carbonat durch Hydrolyse erschwert und die „Quellung" der Masse unmittelbar beeinflusst.

8. Versuche mit krystallinem Bleioxyd. — Um den von vornherein erkannten Einfluss des Verteilungszustandes des Oxyds auf den Verlauf der Carbonatisierung noch durch einen speziellen Vergleich festzustellen, wurde eine gesiebte, feinkrystalline Glätte von ungefähr halb so grossem Pulvervolumen wie das Aerogel (Schüttgewicht 4,1) in gleicher Weise behandelt.

Mit 20-proz. CO_2 erfuhr der Bodenkörper eine kleine Volumenvergrösserung, doch ging die Reaktion schon nach wenigen Minuten nicht mehr weiter; das Endprodukt blieb gelb. — Eine durchgreifende Umsetzung zu basischem und schliesslich normalem Carbonat vollzog sich in 10- und 5-proz. Gas, doch waren der Reaktionsverlauf und die Beschaffenheit der Produkte ersichtlich anders als bei den Versuchen mit dem dispersen Oxyd.

Von Anfang an war die Flüssigkeit von lebhaftem Seidenschimmer erfüllt, der anhielt, bis die gesamte Oxydmenge umgewandelt war. Diese Abscheidung in flimmernden Teilchen ist, wie erwähnt, charakteristisch für die Fällung von basischem Carbonat aus Oxyd-Lösungen. Sie tritt daher auch auf, wenn durch Wasser, in dem sich ein Streifen metallischen Bleis befindet, Luft oder sehr verdünntes Kohlendioxyd geleitet wird und lässt sich hier besonders gut beobachten. Vermehrt sich die Menge des Niederschlags, so besteht er schliesslich aus atlasglänzenden, schuppigen Aggregaten hexagonaler Blättchen. Die Bildung des basischen Carbonats erfolgt ausschliesslich im Gesamtraum der Lösung, wie u. a. daraus hervorgeht, dass das Metall sich während der Reaktion nur mit einzelnen Oxydkrystallen bedeckt, im übrigen aber blank bleibt, während bei Steigerung der Kohlendioxyd-Konzentration auf nur wenige Prozent der Vorgang nach kurzer Zeit durch Bedeckungspassivierung der Bleiplatte völlig zum Stillstand kommt.

Aus dem Vergleich der Entwicklungsweise und Beschaffenheit der Produkte kann geschlossen werden, dass die Umwandlung des krystallinen Oxyds ebenfalls über die Lösung geht.

Das bei ihr entstandene basische Carbonat nahm ein ca. zehnmal kleineres Volumen ein als das Bleiweiss aus dispersem Oxyd; die Umsetzung bis zum Carbonat beanspruchte 240′ gegenüber 42′ bei jenem. Durch Steigerung der CO_2-Konzentration über 20% wurde die Reaktion gänzlich unterdrückt.

III. Allgemeiner Charakter der Reaktion.

1. Die Versuchsergebnisse erlauben unter Heranziehung weiterer Tatsachen ein Bild von dem chemisch-morphologischen Mechanismus der Carbonatisierung von dispersem Bleioxyd in Wasser zu geben, der zugleich die Grundlage der besonderen Beschaffenheit des Produktes bildet.

Hierbei ist im Auge zu behalten, dass es sich um Vorgänge handelt, die unter anderen Gesichtspunkten als etwa denen der Gleichgewichtslehre zu betrachten sind: nicht die thermodynamischen Existenzbedingungen von Phasen im System PbO/CO_2 und die Geschwindigkeit, mit der sich Gleichgewichtszustände ausbilden, sondern die konkreten Erscheinungen, die sich beim Übergang von Bleioxyd in bas. Carbonat und weiterhin Bleicarbonat unter Wasser mit- und nacheinander abspielen, stehen in Frage. Immerhin ist es zweckmässig, Erfahrungen über erstere in Erinnerung zu rufen, um das Wesen der letzteren zu beleuchten.

Während nach *Debray*[1]) Bleioxyd kein CO_2 absorbiert, ist nach *Colson*[2]) die Spaltung von $PbCO_3$ umkehrbar, aber die Rückbildung an die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren gebunden.

In neuerer Zeit wurde das System PbO CO_2 von *Centnerszwer*[3]) systematisch untersucht und die Existenz von drei Oxycarbonaten im Temperaturbereich 274—412° nachgewiesen. *Centnerszwer* spricht davon, dass diese Oxycarbonate als Anhydride bekannter basischer Bleicarbonate gelten können, die in gewissen Bleiweissarten vorliegen und sich von mehreren, „wahrscheinlich ringförmig angeordneten Molekülen Ortho-Kohlensäure ableiten".

Wir halten eine solche Betrachtungsweise nicht für sehr fruchtbar. Unter den „naturnahen" Bedingungen der Bleiweissprozesse, speziell der hier untersuchten Reaktion in wässrigem Medium, treten andere Faktoren als bei der thermischen Dissoziation von $PbCO_3$ und ihrer Umkehrung in den Vordergrund. Denn nicht nur ist der chemische Mechanismus der Carbonatisierung dort und hier ganz verschieden, sondern es werden auch die Löslichkeitsverhältnisse, sowie krystallo-chemische und andere Eigenschaften der beteiligten Stoffarten massgebend für das Ergebnis.

Nach den Versuchen von *Pleissner*[4]) und unseren eigenen Beobachtungen scheinen zudem andere basische Carbonate als die Verbindung $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ im System $PbO/CO_2/H_2O$ (bei 18°) nicht zu existieren; die Einheitlichkeit technischer Produkte von abweichender Zusammensetzung kann schon nach dem Mangel an Übereinstimmung in den analytischen Angaben angezweifelt werden; die Röntgenaufnahmen von solchen haben uns jedenfalls bisher keinen Anhalt gegeben, weitere chemische Individuen als eigentlichen Bestandteil in ihnen anzunehmen. Die Eigenart des Bleiweisses und die Unterschiede seiner Arten liegen auf anderem Gebiete als dem der chemischen Zusammensetzung bestimmter Substanzen, ihre Ursachen eben in den genetischen Bildungsbedingungen. —

Zu dieser Frage führen wir zunächst noch einige Versuche an, die schon vor längerer Zeit von *R. Jahn*[5]) über die Aufnahmefähigkeit von Kohlendioxyd und Wasser durch disperses Bleioxyd angestellt wurden.

2. Einwirkung von Kohlendioxydgas und Wasserdampf auf disperses Bleioxyd. — a) Elektrisch niedergeschlagenes Bleioxyd-Aerogel wurde in einer rotierenden Trommel 8 h bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 80° mit trockenem Kohlendioxyd behandelt.

[1]) *Debray*, C. r. **86**, 503 (1878).
[2]) *Colson*, C. r. **140**, 865 (1901).
[3]) *Centnerszwer*, *Falk* und *Awerbuch*, Z. physikal. Ch. **115**, 29 (1925).
[4]) l. c. [5]) Diss. Bern, 1922. — Jahrb. d. Phil. Fak. II.

Die Produkte enthielten danach immer nur geringe Mengen Kohlendioxyd (0,87—0,76%). Und ebenso wurde nur wenig Wasser (0,2—0,3%) aufgenommen, wenn in derselben Weise mit Wasserdampf bei entsprechenden Temperaturen gesättigte kohlendioxydfreie Luft übergeleitet wurde[1]).

Bei Verlängerung der Einwirkungszeiten auf das Mehrfache blieben die Beträge für Kohlendioxyd und Wasser gleich, sodass es sich offenbar nur um oberflächliche Bindungen handelte. Eine weitergehende Hydratisierung des Oxyds trat selbst dann nicht ein, wenn das Oxyd mit Wasser angerührt über Ätzkali eingetrocknet wurde. Die Gewichtszunahme betrug nur 0,37%.

b) Dagegen fanden wir damals, dass ein Präparat desselben Oxyds, das längere Zeit lose bedeckt der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen, in ein Produkt übergegangen war, dessen Zusammensetzung (mit 85,5% PbO, 9,4% CO_2, 2,4% H_2O) einem Bleiweiss nahe kam. Solches lag jedoch nicht vor, denn bereits bei 130° liess sich der Körper von seinem Kohlensäuregehalt wieder fast vollständig befreien; eine eigentliche Reaktion war also nicht zustande gekommen, oder höchstens auf einer Vorstufe stehen geblieben, denn das $\frac{1}{3}$ basische Carbonat zersetzt sich erst bei sehr viel höherer Temperatur.

Als wir aber nach 10 Jahren das gleiche Material, das inzwischen in einer Schachtel aufbewahrt worden war, wieder analysierten, wurden 87,32% PbO, 10,62% CO_2, 2,13% H_2O gefunden (theoretisch für $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$: 86,33% PbO, 12,36% CO_2, 2,31% H_2O) und das Debyeogramm zeigte scharf die Linien dieser Verbindung.

Dieser dem Zeitaufwand nach fast geologische Versuch wirft bereits ein Licht auf den Mechanismus der unmittelbaren Carbonatisierung des Bleioxyds und ergänzt weitere Beobachtungen, die bei den früheren Versuchen in der rotierenden Trommel über gleichzeitige Einwirkung von Kohlendioxyd und Wasserdampf unter Vermeidung der Kondensation des letzteren gemacht wurden. Nach je 8-stündiger Behandlung wurden gefunden:

20°	6,87% CO_2	0,77% H_2O
50°	6,44% CO_2	0,52% H_2O
80°	12,65% CO_2	0,58% H_2O

Durch die Gegenwart von Wasserdampf war also merklich mehr Kohlendioxyd aufgenommen worden. Unter dem Mikroskop aber beobachtete man grössere Körnchen, die oberflächlich weiss erschienen, deren Inneres jedoch mit gelber Farbe durchleuchtete. Die Carbonatisierung war also nicht durchge-

[1]) Die Temperatur der Trommel wurde zur Vermeidung von Kondensation von Dampf jedesmal um einige Grad höher gehalten als das zur Sättigung des Gasstroms dienende Wassergefäss.

drungen. Erst durch wiederholtes Sieben und erneute Behandlung konnte sie beträchtlich weiter getrieben werden, da hierdurch offenbar das Innere der Körner weiterer Einwirkung zugänglich wurde.

c) Bei den Versuchen im Trommelapparat hatte sich nun häufig gezeigt, dass das Oxyd jedesmal vollständig in Carbonat übergeführt wurde, wo kleine Mengen an kältere Stellen geschleudert worden waren, an denen sich etwas Dampf verdichten konnte, sodass nicht lediglich gleichzeitige Absorption von Wasserdampf und Kohlendioxyd, sondern eine gewisse Benetzung des Oxyds für die Carbonatisierung erforderlich zu sein schien.

Wir versuchten daraufhin, mit Hülfe eines einfachen Apparates auf locker aufgeschichtetem Oxyd eine kleine Menge Wasserdampf zu verdichten und diese Menge zu variieren.

In einem grossen Becherglas mit Wasser befand sich ein vertikaler Glaszylinder, in dessen Mitte auf einem siebartigen Boden aus Baumwollgewebe das Oxyd lose ausgebreitet wurde. Dem Zylinder wurde von unten CO_2 zugeführt, das in einem Kolben dicht daneben mit Wasserdampf gesättigt worden war.

Zu Beginn des Versuches wurde die Temperatur in beiden Gefässen auf 80° gehalten und ein langsamer CO_2-Strom durchgeleitet. Selbst nach längerer Zeit war äusserlich keine Reaktion bemerkbar. Wurde die Temperatur im Reaktionszylinder schrittweise auf ca. 50° erniedrigt, während sie im Wasserkolben auf 80° blieb, so trat in ersterem eine dem Temperaturabfall entsprechende Verdichtung von Dampf ein, die im oberen Teil vorwiegend an dem pulverigen Oxydkörper erfolgte, denn während im unteren Teile Nebelbildung sichtbar wurde, blieb der obere durchsichtig, weil die Nebeltröpfchen vom Gewebe zurückgehalten wurden.

Ein bestimmter Temperaturpunkt und damit Befeuchtungsgrad, bei dem Reaktion eintrat, konnte nicht festgelegt werden, vielmehr wurde das gelbe Oxyd immer relativ schnell in ein vollständig weisses Pulver verwandelt, das beim Liegen an der Luft rasch trocken wurde. (Die Umwandlung von 2 g PbO erforderte 60—90′; ein derartiges Präparat enthielt 84,1% PbO, 14,94% CO_2, 0,73% H_2O.)

Aus diesen und anderen ähnlichen Versuchen geht deutlich hervor, dass das disperse Oxyd nur dann vollständig carbonatisiert wird, wenn es einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt besitzt. Man wird sich daher vorzustellen haben, dass die Teilchen in erster Stufe mit einer Flüssigkeitshaut überzogen werden, die als Lösungsmittel für Kohlendioxyd und zugleich Bleioxyd wirkt und die durchgreifende Reaktion vermittelt[1]).

Hierbei findet jedoch auch schon eine Verkittung bzw. Zusammenfassung von Oxydteilchen zu grösseren Aggregaten statt, denn die einzeln beobachtbaren Körnchen entsprechen nicht mehr den

[1]) Für das Verständnis der Reaktion ist ein experimenteller Kunstgriff von einer gewissen Bedeutung, der bei den vorstehenden Versuchen Anwendung fand: das trockene Oxyd wurde zunächst kurze Zeit mit trockenem CO_2 behandelt; es nimmt dabei jedenfalls so viel Gas auf, dass hernach die Benetzbarkeit mit Wasser und die Ausbildung der Reaktionsschicht befördert wird.

primären Partikeln des Aerogels. Bemerkenswert ist auch, dass das in der beschriebenen Weise behandelte Material ebenso wie das durch langes Liegen an der Luft carbonatisierte, in Wasser gebracht, sich nicht zu einer voluminöseren Masse aufteilt, sondern als grobes Sediment am Boden sammelt[1]).

d) Wir haben daher anschliessend versucht, die Bleioxydteilchen unmittelbar im Rauchzustand zu carbonatisieren. Denn obwohl es zum Wesen der Aerogele von der Art des verwendeten Bleioxyds gehört, dass die Teilchen des Rauches unverändert in das niedergeschlagene Material übergehen, zeigen doch die vorhergehenden Versuche, dass die Häufung der Teilchen im pulverigen Präparat eine Beeinflussung der Reaktion nach sich ziehen kann, die während der Suspension im Gasmedium wegfallen musste.

Die dabei benutzte Apparatur ist früher beschrieben worden[2]). Zum Verständnis der hier in Betracht kommenden Versuche erwähnen wir nur, dass sie im wesentlichen aus 3 Teilen bestand: Einem „Ofenraum", in dem die Verdampfung von Blei im Lichtbogen unter Aufblasen der Luft vorgenommen wurde, einer „Vorkammer", in der der Rauch „homogenisiert" wurde, und der „Niederschlagszelle", in der durch sprühende elektrische Entladung die Rauchteilchen vom Gasmedium getrennt wurden. — CO_2 und überhitzter Wasserdampf konnten in jedem der 3 Teile eingeblasen werden, wodurch sich für die Einwirkung auf den Rauch verschiedene Bedingungen und vor allem Zeiten ergaben.

Die hinsichtlich des Verhältnisses von Rauch, Wasser, Kohlendioxyd und der Art ihrer Zuführung mannigfach variierten Versuche führten alle mehr oder weniger vollkommen zu demselben Resultat: Auf der Auffangelektrode fand sich stets carbonatisiertes Material vor, mitunter völlig weiss und analytisch einem Bleiweiss entsprechend. Voraussetzung hierfür war aber immer, dass Wasserdampf in ziemlichem Überschuss eingeblasen wurde, und die Carbonatisierung fand erst an dem niedergeschlagenen Oxyd in der Art statt, dass sich unter der Wirkung der Entladung der Dampf zu Tröpfchen verdichtete, die gegen die Elektrodenfläche gedrückt wurden, das Oxyd von unten her durchfeuchteten und der Einwirkung von Kohlendioxyd zugänglich machten.

Im strömenden Rauch werden die Oxydteilchen zwar auch benetzt und in diesem Zustand abgetrennt, aber die Zeit bis zur Niederschlagung ist für das Durchdringen der Kohlendioxyd-Reaktion im allgemeinen zu kurz, so dass Carbonatisierung erst im gesammelten Material erfolgt. Die Bedingungen für die Reaktion gehen daher in diejenigen über, die auch schon bei den vorhergehenden Versuchen festgestellt wurden. —

[1]) Eine derartige Agglomeration von äusserlich bereits angegriffenen Teilchen ist offenbar auch die Ursache für die Unregelmässigkeiten, die im Reaktionsverlauf bei der Carbonatisierung im Wasser auftreten, wenn man die Suspension während der Reaktion sich zeitweise absetzen lässt (s. o.).

[2]) vgl. *Kohlschütter* und *Tüscher*, l. c.

3. Die beschriebenen Beobachtungen leiteten seinerzeit von selbst zu Versuchen über, die Carbonatisierung des dispersen Oxyds in wässriger Suspension vorzunehmen, und bilden eine der Grundlagen für das Verständnis der dabei auftretenden besonderen Erscheinungen, die uns hier beschäftigen.

Ursprünglich wurde erwartet, dass eine direkte topochemische Umsetzung der einzelnen Teilchen zu bas. Carbonat erfolgen und somit der Dispersitätszustand des Aerogels in der Hauptsache auf das Reaktionsprodukt übergehen werde. Dies trifft jedoch nicht zu, sondern es tritt eine Aufteilung ein, die noch weiter an den kolloiddispersen Zustand heranführt, als er im Rauch, den man ja immerhin schon zu den kolloiden Systemen rechnen muss, vorliegt.

Die danach nächstliegende Annahme, dass die Umwandlung als einfache Fällung aus Lösung erfolgt und der spezielle Effekt nur durch Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge beschleunigter Auflösung des dispersen Bodenkörpers zustande kommt, wird den Erscheinungen ebenfalls nicht gerecht. Denn die reine Ionenfällung aus einer PbO- bzw. $Pb(OH)_2$-Lösung, die sich, wie oben geschildert wurde, einheitlich — und ebenfalls in „diachroner" Durchführung — beobachten lässt, sowohl wenn Bleimetall in Wasser der Einwirkung von CO_2-haltiger Luft ausgesetzt, als auch wenn in die Suspension von krystallisierter Glätte CO_2 eingeleitet wird, führt zu einem andersartigen Produkt als die Carbonatisierung des dispersen Oxyds. Auch bei letzterem tritt naturgemäss zu Anfang in der gesättigten Suspensionsflüssigkeit die Fällung von gelöstem Oxyd ein, aber diese hebt sich deutlich vom Fortgang der Reaktion ab: Die für sie charakteristischen seidenglänzenden Wolken verschwinden nach wenigen Augenblicken.

Dennoch ist kein Zweifel, dass der chemische Mechanismus der Carbonatisierung in allen 3 Fällen — (vom Gasmedium aus, in Lösung und in Suspension) — der gleiche und nicht nach $PbO + H_2O + CO_2$ zu formulieren ist, sondern in Ionenvereinigung besteht; die Reaktion wird aber durch den Zustand des dispersen Oxyds unter besondere Bedingungen gebracht, und eben diese sind die Ursache für die Entstehung des besonderen Produktes. Den Schlüssel zur Beurteilung dieser Bedingungen liefern einerseits die Passivierungserscheinungen, die sich bei Anwendung zu hoher Kohlendioxyd-Konzentration geltend machen, anderseits das Verhalten von dispersem Oxyd bei der Einwirkung gasförmiger Agentien.

Als wesentlich erscheint danach, dass die Bleioxydteilchen in solcher Art zu Trägern der Ionenreaktion werden, dass die Fällung in einer Schicht an den Teilchen festgehalten wird, in der und von der aus sie unter Aufzehrung des Oxyds ihren Fortgang nehmen kann. Für Verlauf und Ergebnis der Reaktion wird daher die Beschaffenheit der von ihr selbst geschaffenen Sphäre massgebend: Bei zu hoher Kohlendioxyd-Konzentration bildet sich eine verfestigte Schicht dicht am Träger und das Oxyd wird passiviert; solange aber ein Zusammentreffen der Ionen von innen und von aussen her in der Fällungsschicht stattfinden kann, geht die Umwandlung regelmässig vor sich.

4. Auf diese Weise wird das gesamte Reaktionssystem zu einer Summe sehr vieler getrennter Systeme aufgeteilt

und der chemische Vorgang in Räume verlegt, die als gelartige Schichten aus den festen Teilchen hervorwachsen und bei deren Kleinheit selbst sehr klein bleiben. Zustand und Begrenzung des Ortes der Reaktion haben zur weiteren Folge, dass ihr Produkt nur aus äusserst kleinen ungeordneten Teilchen besteht, deren Entwicklung nach 2 Dimensionen wohl schon über eigentlich kolloide Masstäbe hinausgeht, aber sich nicht zu den Schichtenpaketen zusammenlagern, die, als flimmernde Blättchen unmittelbar sichtbar, bei der Fällung aus Oxyd-Lösung erhalten werden.

Zur Begründung dieser Anschauung lassen sich zahlreiche Erfahrungen heranziehen, die bei der topochemischen Umsetzung von Krystallen und Somatoiden gesammelt wurden; speziell kann hier auf Versuche von *H. Nitschmann*[1]) verwiesen werden, die einen subtilen Einblick in die Gestaltung und Unterteilung dabei auftretender Reaktionsprodukte gegeben haben. Ein Unterschied gegenüber den dort untersuchten Beispielen liegt darin, dass das Umsetzungsprodukt der einzelnen Bleioxyd-Teilchen nicht als selbständig abgegrenzter Körper erhalten bleibt, sondern offenbar eine Loslösung der Teilchen von den äusseren Partien der Reaktionsschichten her erfolgt, und zwar durch die Molekularstösse des Mediums, so dass es zu einer Art chemischer Kolloidisierung des Ausgangskörpers kommt. Das wässrige Medium greift also nicht nur als Ionisierungsmittel, sondern auch molekularmechanisch in den Gesamtvorgang ein. Es muss aber daran festgehalten werden, dass die Entstehung und mikrostrukturelle Formung des bas. Carbonats, das hernach als gequollene Masse vorliegt, in den sich stetig nach dem Inneren der Oxydteilchen verschiebenden dispersen Reaktionsschichten erfolgt. Der Ort der Reaktion, die Stelle ihrer Lokalisierung ist ein sich ständig erneuerndes materielles Gebilde; die topochemische Reaktion geht sozusagen in eine dynamisch oder quasi-stationär gebundene über, und durch diese Bedingungen wird die Eigentümlichkeit des schliesslich vorliegenden Gesamtkörpers bestimmt.

Hieraus erklären sich zunächst die analytischen Befunde, denn es wird verständlich, dass mit zunehmender „Abätzung" der Oxydteilchen die Konzentration von Kohlensäure am Reaktionsort verhältnismässig zunimmt und Bedeckungspassivierung hervorruft, so dass Bleioxyd in das Produkt übergeht, während doch schon ein saures p_H an ihm auftritt. Die Schlüsse finden ihre Bestätigung aber auch in mikroskopischen Beobachtungen und in Versuchen, die darauf ausgingen, durch Zusätze von Fremdelektrolyten den Zustand des Reaktionsortes zu beeinflussen.

[1]) Helv. **14**, 1215 (1931).

IV. Mikroskopische Untersuchungen.

1. Alle Stadien im Verlauf der Carbonatisierung wurden mit Hülfe des Polarisationsmikroskops verfolgt, die Objekte mikrometrisch vermessen und die Beobachtungen nach Möglichkeit mit dem Zeichenapparat festgehalten, wo photographische Aufnahmen, wie oft geschah, das Wesentliche nicht deutlich hervortreten liessen; das sehr reichhaltige Material entzieht sich aber der Wiedergabe im einzelnen und kann nur summarisch beschrieben werden.

Während das in Wasser suspendierte disperse Oxyd zwischen + Nicols gewöhnlich nur schwache Aggregatspolarisation gibt, zeigen sich gleich nach beginnender Einwirkung von CO_2 kurze strichförmige Aufhellungen, die beim Drehen auslöschen. Bei fortschreitender Umsetzung werden die doppelbrechende Striche länger und deutlicher, verbiegen und verzweigen sich und greifen auf die mannigfaltigste Weise ineinander. Im gewöhnlichen Licht sieht man anfangs winzige Körperchen — z. T. wohl Reste der Oxydteilchen mit ihren Gelschichten —, die kettenartig durch ein unsichtbares Etwas verbunden scheinen: Teile der Kette bewegen sich, schwenken um gewisse Verknüpfungsstellen herum, lösen sich los und hängen sich an anderen Punkten an; oft sind sie in sich selbst noch in Bewegung, indem einzelne Partikel schwingen, ohne den Zusammenhang mit dem Ganzen zu verlieren, während andere sich absondern, herumschwirren und sich irgendwo wieder ansetzen. — Die im Zustande maximaler Quellung vorliegende gleichförmige, aber zur Flockung neigende Masse ist stark differenziert durch das Auftreten der teilweise doppelbrechenden auslöschenden Partien, die eine beträchtliche Längsausdehnung erreichen, aber ganz unregelmässig gestaltet sind.

Eine Auszeichnung der zuerst bemerkbaren Strukturteile gab das Bild Fig. 7; im polarisierten Licht wird das für den Quellungszustand typische Bild Fig. 8 erhalten[1]).

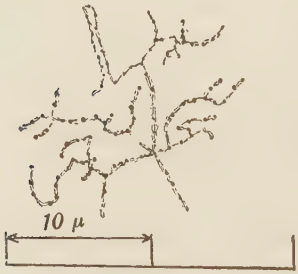

Fig. 7.

Fig. 8.
Leitz Obj. 7, Ok 5, + Nicols

2. Die unmittelbar aus der Umsetzung hervorgehenden Partikel sind sicher äusserst klein und blättchenförmig, sie lagern sich aber

[1]) Es ist nicht möglich, scharf auf die aufhellenden Teile einzustellen, vielmehr weist die Verschiebung des Lichtscheins beim Bewegen des Tubus darauf hin, dass die doppelbrechenden Gebilde sich als Lamellen in die Tiefe fortsetzen, so dass nur diffuse Bilder entstehen.

zu lockeren Schüppchen ($< 0{,}5\ \mu$) zusammen, und diese hängen sich dann weiter — vereinzelt oder als Schuppenbänder — in allen möglichen Stellungen zu flockigen Gebilden aneinander, die ihrerseits schliesslich als ein verwickeltes System von Kammern, Waben und Zellen u. U. die ganze Suspensionsflüssigkeit einschliessen.

In der Flachlage sind die Schuppen zwischen + Nicols nicht sichtbar, von der Seite gesehen hellen sie auf, so dass bei Bewegung einer Flocke bald diese, bald jene Partie aufleuchtet. Beim Drücken des Deckglases gehen die Verbände auseinander: flimmernde Teilchen in grosser Zahl lösen sich ab, schwirren umher, heften sich wieder an, ohne jedoch vollständig zur Ruhe zu kommen und verbinden sich erneut zu grösseren Haufwerken.

Hierin liegt eine charakteristische Eigentümlichkeit des in dem gequollenen Produkt vorliegenden kolloiddispersen Bleiweiss im Gegensatz zu einem bas. Carbonat, wie man es beim Durchleiten von CO_2-haltiger Luft durch Wasser in Berührung mit metallischem Blei oder in Suspensionen krystallisierter Glätte erhält. Bei letzterem treten von vornherein grössere Teilchen zu Schuppen zusammen, die sich durch ihre stärkere Verfestigung schon geschichteten Krystallen nähern und Durchmesser bis $5\ \mu$ aufweisen. Gehäuft zeigen sie daher zwischen + Nicols ebenfalls Aufhellung und Dunkelheit je nach der Lage; drückt man aber auf das Deckglas, so wird alles dunkel, weil die Blättchen sich einheitlich nach der Basis flachlegen, und die Aufteilung zu kleinsten flimmernden Partikeln bleibt aus.

Solche Schuppen sind es auch, die den Seidenglanz bei Bewegung der Flüssigkeit hervorrufen, der in dem voluminösen Bleiweiss aus dispersem Oxyd nicht zum Vorschein kommt, weil die einseitige Reflexion durch das regellose Durcheinander unterdrückt ist. Erst wenn eine geringe Menge des gequollenen Materials mit viel Wasser heftig geschüttelt wird, tritt der Schimmer ebenfalls schwach hervor, indem die Flocken zu kleinen reflektierenden Blättchen auseinanderfallen. Beim Stehen bilden sich aber sofort matte Flöckchen zurück, und beim Umgiessen ist nichts von den glänzenden Wolken mehr zu sehen. Dies Spiel lässt sich beliebig wiederholen, und — so nebensächlich es erscheint, — es ist wichtig zum Verständnis von reversiblen Verfestigungsvorgängen, die in konzentrierteren Systemen mit der Zeit — besonders gesteigert unter speziellen Bedingungen — auftreten und zweifellos in das Gebiet thixotroper Erscheinungen hinüberführen (s. u.).

Wenn somit der Unterschied zwischen dem aus dispersem Oxyd entstehenden Reaktionsprodukt und aus Lösung gefälltem bas. Carbonat letzten Endes auf Verschiedenheiten in der Grösse der primären Teilchen und in der Art ihrer Aggregation zurückgeführt werden kann, so ist er doch bedeutungsvoll im Hinblick darauf, dass der Effekt im ersteren Falle 1. an die speziellen Reaktionsbedingungen an den kleinen Oxydteilchen geknüpft ist und eben 2. zur Bildung eines morphologischen Systems von besonderem Typus Anlass gibt. Die scheinbare Quellung bei der Carbonatisierung von dispersem Bleioxyd stellt sich somit dar als ein genetischer Stoffbildungsprozess, der durch eine diachrone und auf kleine Räume verteilte chemische Reaktion ein voluminöses und daher stark disperses Gebilde entstehen lässt, welches sich als ein gewachsenes System von eigenartiger „belebter“ Struktur erweist.

3. In dem „wabenartigen“, von der Flüssigkeit getragenen, aber in sich bewegten Aufbau hat man wohl auch die Ursache der auffälligen Beständigkeit des Systems zu sehen. Die Masse

kann, unter Verschluss gestellt, monatelang ihr Volumen nahezu beibehalten. Sie hat nicht völlig die Eigenschaften von gewöhnlichen Gelen, obgleich sie solchen äusserlich in manchem gleicht und wohl auch tatsächlich zugerechnet werden muss. Mit steigender Konzentration der Bleioxyd-Suspension steigert sich der Gelcharakter des carbonatisierten Produktes; es wird so dicht, und seine Strukturteile drängen sich dermassen ineinander, dass es nur beim Verdünnen optisch auflösbar wird. Auf gewisse Wirkungen, die es Gelen mit ultramikroskopischer Dispersität vergleichbar macht, ist im folgenden noch hinzuweisen. —

4. Bei fortdauernder Kohlendioxyd-Einwirkung bleibt das Bild bis gegen das Ende der Zeit, während deren der Quellungszustand besteht, annähernd das gleiche. Von da an verkürzen sich die doppelbrechenden Liniensysteme und treten krystalline Körper auf, — kleinere körnige Zwillinge und Aggregate, die in keiner Stellung ganz auslöschen, schliesslich grössere mehr oder minder scharf entwickelte prismatische Krystalle in typischen Formen des normalen Bleicarbonats[1]).

Von letzteren unterscheiden sich gestaltete Körper, die sich mit der Zeit in den verschlossen aufbewahrten voluminösen Produkten entwickeln. Stofflich bestehen sie in der Hauptsache ebenfalls aus $PbCO_3$, und ihre mannigfaltigen Formen entsprechen alle einem gemeinsamen Typus. Sie sind Produkte einer „Störung" normaler Krystallisation, aber einer Störung, die unverkennbar auf geregelte Einflüsse zurückgeht; man hat sie daher als organisierte Formen, d. h. Somatoide anzusprechen. Ihr Auftreten kennzeichnet das System, in welchem sie entstehen, und eben hier wirkt sich die gelhafte Natur des Bildungsmediums aus, denn an vielen Beispielen ist die gesetzmässige, zugleich empfindliche und spezifische Wirkung, die kolloide System-Bestandteile auf die morphologische Gestaltung krystallisationsfähiger Substanzen ausüben, nachgewiesen worden.

Da jene somatoiden Formen, die chemisch die Umwandlung von bas. in neutrales Carbonat voraussetzen, vorwiegend in den aufbewahrten Produkten aus dem horizontalen Teil der Kurven beobachtet werden, für den analytisch sich eine basische Zusammensetzung ergab, kommen sie offenbar zustande durch nachträgliche Umsetzung mit der in der Reaktionsschicht adsorptiv gebundenen Kohlensäure, die sich in dem sauren p_H der von der Flüssigkeit abgetrennten Reaktionsprodukte ausdrückt; es sind also ebenfalls ausgesprochen genetische Bildungen. —

5. Die vorstehenden Beobachtungen beziehen sich auf Materialien, die vom dispersen Oxyd aus mit 20-proz. Kohlendioxyd

[1]) *Groth*, Chem. Kryst. II. 210.

bei Raumtemperatur erzeugt waren. Wir führen hier noch kurz die mikroskopischen Befunde an, die sich bei veränderten Bedingungen ergeben haben.

Beim Durchleiten von 100 bis 50-proz. CO_2 backt das Aerogel zu Brocken zusammen, die schon nach wenigen Minuten von einer Kruste würfelförmiger Kryställchen von $PbCO_3$ umhüllt sind. Beim Stehen mit der CO_2-haltigen Flüssigkeit tritt nachträgliche Umsetzung ein, deren Ergebnis sich nach der Dauer der CO_2-Behandlung und damit der Dichtheit der Kruste richtet. Einerseits bilden sich keulenförmig deformierte Prismen von $PbCO_3$, wie sie, nur viel kleiner, aus $Pb(HCO_3)_2$-Lösung beim Erwärmen und Stehen erhalten werden können und die daher offenbar aus der Reaktion zwischen der $PbCO_3$-Kruste und H_2CO_3 in der Lösung hervorgehen; anderseits entstehen grosse, gut ausgebildete hexagonale Tafeln von $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, die sich aussen an eine Hülle von lockerem bas. Carbonat ansetzen und durch langsames Herausdiffundieren von gelöstem PbO aus dem Brocken ihre Entwicklungsbedingungen finden.

Die oben für 20- bis 10-proz. Gas beschriebenen Erscheinungen bleiben auch bei Senkung des CO_2-Gehaltes auf 1% und darunter im wesentlichen dieselben. Bei Temperaturen von 1—10° gleichen die morphologischen Veränderungen durch 10- und 20-proz. Gas weitgehend denen bei höherem CO_2-Gehalt, bei 30° und 60° gehen sie in die für jenes charakteristischen Gestaltungen über.

Der mikroskopische Befund bestätigt also durchweg unmittelbar die Anschauungen, die aus den Beobachtungen über den Reaktionsverlauf gewonnen wurden.

6. Ganz anders geartete Umsetzungsprodukte erhält man dementsprechend bei Verwendung der krystallisierten Glätte.

Mit hochprozentigem Gas entstehen auch hier grobe, mit $PbCO_3$ umkrustete Brocken, ebenso tritt mit 20-proz. CO_2 nur zu Anfang bas. Carbonat in Form von vornherein grösserer glänzender Schuppen auf; erst bei 10 bis 5% findet in hinreichend langer Zeit durchgreifende Umsetzung statt, die schliesslich die ganze Flüssigkeit mit einem lockeren Haufwerk davon erfüllen kann. Die Einzelteilchen desselben bilden scharfe sechseckige Blättchen bis 5 μ Durchmesser und 0,5 μ Dicke, die sich kettenartig aneinanderhängen oder zu ausgedehnten tafligen Aggregaten bis 0,1 mm zusammenschieben. Von der Seite gesehen erscheinen diese als schwach gebogene, doppelbrechende Bänder, beim Drücken legen sie sich flach und werden dunkel im polarisierten Licht.

Die Anfangsglieder einer Versuchsreihe, die noch viel unangegriffenes Oxyd enthalten, wandeln sich weiter um, doch entstehen nicht die oben beschriebenen $PbCO_3$-Somatoide, sondern grössere krystalline Individuen der basischen Verbindung, die sich oft zu Rosetten von mehr als 0,1 mm Durchmesser gruppieren. Das Fehlen des gelartigen Reaktionsproduktes macht sich hier geltend.

V. Beeinflussung der Carbonatisierung durch Elektrolytzusätze.

1. Die Beobachtungen über den Verlauf und die Begleiterscheinungen der Carbonatisierung von Bleioxyd-Suspensionen haben ergeben, dass die Umwandlung des Aerogels sich in den dispersen Schichten an den Teilchen abspielt, die durch die Reaktion selbst gebildet werden. Die Beschaffenheit derselben hängt von den Reaktionsbedingungen ab und wirkt ihrerseits auf die Reaktion zurück: Der Zustand des autogenen Reaktionsortes wird massgebend für den Gesamteffekt; Veränderungen seines Zustandes müssen daher auch den Effekt selbst verändern.

Derartige Beeinflussungen lassen sich auf mannigfaltige Art herbeiführen. Wir verzeichnen hier vorerst nur eine Reihe von Versuchen, bei denen das experimentelle Mittel zur Umgestaltung des Reaktionsortes im Zusatz von gewissen Elektrolyten in kleiner Konzentration bestand.

Durch die chemischen Eigenschaften des Bleioxyds ist die Zahl verwendbarer Verbindungen eingeschränkt, wenn nebensächliche Parallelreaktionen vermieden werden sollen, anderseits ergeben sich gerade durch jene gewisse Möglichkeiten, übersehbare Bedingungen im beabsichtigten Sinne herzustellen. So war anzunehmen, dass verdünnte Säuren mit anderen Anionen die Bleioxydteilchen ebenfalls mit Schichten von bas. Salz umgeben und diese bei nachfolgender Kohlendioxyd-Einwirkung den Reaktionsort bilden würden. Die bas. Bleisalze mit Anionen starker Säuren sind durchweg schwer löslich; wo verschiedene Individuen mit gleichen Anionen existieren, kamen vor allem die höchstbasischen Verbindungen in Betracht, und es war zu erwarten, dass deren „idiomorphe" Form für die Beschaffenheit der Schicht eine Rolle spielen werde. Wenn aber solche Schichten aus Fremdmaterial bei der Carbonatisierung in gleicher Weise wie die autogenen Schichten aus bas. Carbonat fungieren, d. h. eine quasi-stationäre Bindung der Reaktion bedingen sollen, so muss ausserdem nach Massgabe des Fortschritts der Reaktion eine Verschiebung der Schicht durch Zerlegung und Rückbildung ihrer Substanz möglich sein, m. a. W. bei der Kohlendioxyd-Einwirkung muss die zur Bildung des bas. Salzes führende Fremdstoffkomponente regeneriert werden und wieder mit Bleioxyd reagieren können.

2. Auf Grund dieser Überlegungen haben wir uns über die Einwirkung von Säuren und Salzen auf überschüssiges Bleioxyd orientiert und

1. die Ausbildungsform der dabei erhältlichen bas. Salze mikroskopisch untersucht,

2. ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Kohlendioxyd/Wasser geprüft,

3. das Verhalten nur oberflächlich umgewandelten Bleioxyds bei der Carbonatisierung verfolgt.

Als instruktives und verhältnismässig übersichtliches Beispiel beschreiben wir die Verhältnisse, die sich bei Versuchen mit Salzsäure und Chloriden ergeben haben.

Basische Bleichloride sind als definierte Individuen in grösserer Zahl bekannt[1]), die Bedingungen für ihre getrennte Darstellung relativ gut auseinanderzuhalten. Die höchstbasische Verbindung $6PbO \cdot PbCl_2(2H_2O)$ gewann *Strömholm* durch Digerieren von Bleihydroxydschlamm mit 0,05-n. KCl-Lösung als „voluminöse, aus weissen Nadeln" bestehende Masse; sie wird in dieser Form ebenfalls erhalten, wenn disperses Oxyd nach und nach mit 0,001- bis 0,01-n. HCl versetzt wird. Die Entstehung eines einheitlichen

[1]) vgl. *Strömholm*, Z. anorg. Ch. **38**, 429 (1904), auch *Berl* und *Austerweil*, Z. El. Ch. **13**, 165 (1905).

Produktes lässt sich an der beträchtlichen Volumenzunahme verfolgen, die bis zum vollständigen Verbrauch von PbO anhält; die Endmasse besteht aus feinen Nädelchen, die sich zu dichten Knäueln durchdringen. — Wird die Säure in zu grosser Konzentration oder Menge angewendet, so findet Kolloidisierung oder Bildung weniger bas. Körper in charakteristischen körnigen bzw. taflig prismatischen Formen statt. — In der filtrierten Flüssigkeit sind in allen Fällen Chlorionen nicht nachweisbar. — Die niederbasischen Produkte reagieren bei der Einwirkung von CO_2 nicht weiter, dagegen setzt sich das höchstbasische Chlorid unter weiterer Volumenvermehrung zu bas. Carbonat um.

Unter dem Mikroskop sieht man bei der Kohlendioxyd-Einwirkung die Nadeln des Ausgangsmaterials zu Faserbüscheln aufsplittern und weiterhin zu feinen kurzen Bruchstücken zerfallen. Zugleich tritt ein Teil des bas. Carbonats in hexagonalen Blättchen bzw. Schuppen bis zu 2 μ Durchmesser auf, also in grösseren Einheiten als in der PbO-Suspension. Bisweilen bleibt die Nadelform des bas. Chlorids bei der Umsetzung zunächst noch erhalten. Die hieran erkennbare topochemische Bindung der Reaktion an den Krystall ist wahrscheinlich der Grund für die Entwicklung ausgedehnterer Teilchen. Im übrigen stimmt das unmittelbare und im polarisierten Licht sichtbare Bild des Umsetzungsproduktes mit dem oben für das System PbO/H_2O beschriebenen überein. — Das Endprodukt der Carbonatisierung liegt schliesslich nicht in den charakteristischen Krystallen von $PbCO_3$ (s. o.), sondern in Form von Somatoiden, die denen, welche sich allmählich in der gequollenen Masse von bas. Carbonat aus reinem Oxyd entwickeln, ähneln, aber doch typisch von ihnen verschieden sind.

Das Oxyd im bas. Salz reagiert also wie das einheitliche PbO; der $PbCl_2$-Gehalt beeinflusst aber die Entwicklungsform des bas. Carbonats und wirkt in der Formung des Endproduktes weiter. —

Wurde das Bleioxyd mit einer zur Umwandlung in das höchstbasische Chlorid ungenügenden Menge sehr verdünnter Salzsäure behandelt, so reagiert es bei der Einwirkung von CO_2 wesentlich rascher, und die Quellung ist beträchtlicher als bei reinem Oxyd, also auch die Beschaffenheit des Reaktionsproduktes verändert. Auch hier ist kein Cl' in der Flüssigkeit nachzuweisen. Vorbehandlung mit höher konzentrierter, aber ebenfalls zur Umwandlung in bas. Salz ungenügender Menge Säure hebt die Fähigkeit zur Carbonatisierung auf.

Die sehr deutliche Beeinflussung der Reaktion hat offenbar ihren Grund in der durch den Säurezusatz veränderten Natur und Struktur der Schicht, in der die Reaktion sich abspielt.

Mikroskopisch lässt sich nämlich feststellen, dass beim Behandeln mit verdünnter Lösung (0,01- und 0,001-n.) kleine Brocken, Körnchen und so auch einzelne Partikel sich strahlig mit nadligen Kryställchen des höchstbasischen Chlorids besetzen, zwischen denen ein Austausch der Reaktionskomponenten noch vor sich gehen kann. Bei Vorbehandlung mit stärkerer Lösung (0,1-n.) ist das Oxyd von körnigen Kryställchen weniger basischer Chloride, die die Umsetzung unterbinden, umkrustet[1]). —

Mit KCl und NH_4Cl-Lösungen unter 0,05-n. wandelt sich das Oxyd langsamer, aber mit noch etwas grösserer Volumenzunahme ebenfalls in das höchstbasische Chlorid um, wobei die Flüssigkeit natürlich zugleich alkalische Reaktion annimmt. Ausgewaschen wird jenes in wässriger Suspension mit CO_2 in derselben Weise carbonatisiert wie das mit HCl gewonnene Produkt; wird die alkalische Flüssigkeit nicht abgetrennt, so tritt keine weitere Quellung, sondern langsame Volumenabnahme ein: Die Nadeln beschlagen sich mit einer Hülle, die die weitere Umsetzung unterdrückt. Bei bloss oberflächlicher Umwandlung des Oxyds durch Vorbehandlung mit Chloridlösungen sind die Verhältnisse analog.

[1]) Auf die Umgestaltung der Aussenschicht muss es daher auch zurückgeführt werden, wenn krystallisierte Glätte nach Vorbehandlung mit verdünnter HCl bei der Carbonatisierung ebenfalls gequollene Produkte gibt, während in reinwässriger Suspension nur das Aerogel hierzu befähigt schien und die Reaktion mit dem krystallisierten Oxyd anders verlief.

Zusammengefasst ergibt sich: Bleioxyd, das gebunden in bas. Salz mit hohem Verhältnis Oxyd/Salz vorliegt, reagiert mit CO_2/H_2O unter Bildung von bas. Carbonat wie einheitliches disperses Oxyd, der Salzgehalt beeinflusst aber den Reaktionsverlauf und die Beschaffenheit des Produktes und bewirkt weiter, dass der Endkörper $PbCO_3$ in reaktionsspezifisch geformten Somatoiden auftritt. — Wird das Oxyd mit zur durchgreifenden Umwandlung in basisches Salz ungenügenden Mengen Säure behandelt, so wirken kleine Konzentrationen aktivierend für die Carbonatisierung, höhere passivierend. Die Ursache für das eine oder andere ist in der Ausbildungsform der entstehenden Aussenschicht zu suchen, die nadlig-locker ist, wenn sie aus höchstbasischem Salz besteht, körnig dicht, wenn weniger basische Chlorierungsprodukte sich bilden können, und in diesen Zuständen auch dann noch anzunehmen ist, wenn der Umsatz unter der mikroskopischen Nachweisbarkeit bleibt. —

3. Säuren mit anderen Anionen wirken im Prinzip gleichartig, doch veranlasst jede Besonderheiten. Die Mannigfaltigkeit, die sich hier von relativ einfachen Reaktionssystemen aus völlig reproduzierbar ergibt, verdient, wie wir glauben, allgemeineres Interesse, als es dem Spezialfall an sich zukommt; wir werden daher auf den Gegenstand zurückkommen. Veranlasst wird die Differenzierung in den Effekten dadurch, dass bei Anwendung verschiedener Säuren schon die rein chemischen Möglichkeiten wechseln, indem die Zahl der Typen existenzfähiger bas. Salze je nach den Anionen variiert. Damit können sich auch die spezifischen Verhältnisse des Reaktionsortes für die Hauptreaktion auf das Vielseitigste ändern, denn die idiomorphen Formen, die Löslichkeit und Ausbildungsart der Fremdbestandteile bestimmen die Beschaffenheit der Schicht, in der sie sich abspielt. An sich gemeinsame Faktoren treten dadurch im einen oder anderen Falle verschieden abgestuft in Funktion.

4. Weitere chemische Komplikationen ergeben sich, wo die dem speziell betrachteten System $PbO/H_2O/CO_2$ fremden Anionen zur Komplexbildung mit $Pb^{\cdot\cdot}$ neigen, wie z. B. Acetationen, durch die eine sehr starke Aufteilung des bas. Carbonats und besonders charakteristische Endsomatoide erzielt werden.

Das Überwiegen eines anderen Faktors im gesamten Bedingungskomplex verursacht wahrscheinlich die auffällige Veränderung der Erscheinungen, die beim Arbeiten im schwach ammoniakalischen Medium eintritt.

Versuche mit NH_3-Zusatz wurden hauptsächlich in der Absicht angestellt, das p_H der Flüssigkeit zu modifizieren, wobei auf die Konstanthaltung desselben durch Wechselwirkung mit PbO gerechnet wurde. Ein chemischer Eingriff war in Anbetracht der Unlöslichkeit von PbO in Ammoniak und bei den angewendeten kleinen Konzentra-

tionen nicht wahrscheinlich, abgesehen etwa von einer Erschwerung der $PbCO_3$-Bildung infolge Begünstigung der Hydrolyse.

Von vornherein bildet sich in Ammoniaklösung (0,001- bis 0,1-n.) ein sehr hoch disperses Umsetzungsprodukt; selbst die sonst zu Anfang stets erscheinende Abscheidung flimmernder Blättchen ist unterdrückt. Weiterhin gleicht die Masse des gequollenen bas. Carbonats im wesentlichen der in reiner Oxydsuspension erhaltenen, doch sind die darin unterscheidbaren zusammenhängenden Bestandteile kleiner. Die Umwandlung geht nicht bis zum normalen Carbonat weiter, sondern das rein weisse Endprodukt bleibt auf einem Gehalt von ca. 13% CO_2 und dementsprechend voluminös. Dafür treten an ihm die mit Oxyd in reinem Wasser nur schwachen thixotropen Eigenschaften der Masse deutlich hervor, wenn auch mit relativ langen Verfestigungszeiten und erst nach längerem Stehen der ursprünglichen Präparate. Die Produkte fliessen dann beim Umkehren der Gefässe nicht aus, beim Schütteln aber kehrt die Fliessbarkeit wieder, und die Zeit des Wiederfestwerdens verkürzt sich mit der Dauer der Aufbewahrung.

Der Effekt hängt in bekannter Weise ausser vom Durchmesser des Gefässes von der Konzentration der Suspension und dem NH_3-Gehalt bei der Herstellung ab; das Optimum lag bei unseren Versuchen bei 2 bis 3 g PbO/50 cm^3 H_2O und 0,01- bis 0,02-n. NH_3-Gehalt.

Bemerkenswert ist, dass auch krystalline Glätte durch Ammoniakzusatz rasch zu einer hochgequollenen Masse carbonatisiert werden kann.

Sämtliche Eigentümlichkeiten haben ihren Grund offenbar darin, dass schwache Alkalität des Mediums — (wiederum von der hydrolytischen Behinderung der Bildung von normalem Carbonat abgesehen) — den Zusammentritt der Teilchen des primären Reaktionsprodukts erschwert und daher auch deren Austritt aus der Reaktionsschicht erleichtert. Die oben hervorgehobene molekularmechanische Mitwirkung des Mediums beim Zustandekommen der Effekte macht sich hier verstärkt geltend. Auf diese Dinge soll hier indessen nicht näher eingetreten werden, da sie im Zusammenhang mit Versuchen zu einer näheren Charakterisierung des Quellungsproduktes gegenwärtig noch studiert werden.

Schluss und Zusammenfassung.

1. Es sollte ermittelt werden, worauf es beruht, dass in Wasser suspendiertes Bleioxyd vom Verteilungszustande eines Aerogels bei der Einwirkung von Kohlensäure sich sichtlich anders verhält und andersartige Produkte liefert als gröbere Formen derselben Stoffart, aber der Fall war von vornherein auch als Beispiel zur Feststellung verallgemeinerungsfähiger Tatsachen über die Reaktionsweise fester disperser Substanzen in flüssigen Medien gedacht.

2. Als wesentlich für die spezielle Reaktion hat sich folgendes herausgestellt:

a) Bei dem untersuchten Material bilden sich besondere Verhältnisse dadurch heraus, dass die Ionenreaktion der Bildung von bas. Carbonat statt im Gesamtraum der gesättigten Lösung in dispersen Schichten an den Teilchen verläuft, die aus den Reaktionsprodukten selbst gebildet werden. Die Ursache dafür ist, dass von den kleinen Oxydpartikelchen aus durch rasche Nachlieferung eine $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration in der nächsten Umgebung jedes Teilchens aufrecht erhalten wird, die bei entsprechend abgestimmter H_2CO_3-Zufuhr dort zur Fällung führt, ohne dass der Fortschritt der Reaktion durch das feste Produkt behindert wird. Auf diese Weise bleibt die Reaktion auf Kleinraumsysteme beschränkt, die sich im Anschluss an die Teilchen entwickeln und das Gesamtsystem zu kleinsten Einheiten unterteilen.

b) Die stoffliche und morphologische Natur der Schichten, in denen sich die Reaktion abspielt, hängt von den sonstigen Bedingungen, insbesondere der Konzentration, in der die Kohlensäure diachron zugeführt wird, ab; sie bestimmt ihrerseits Verlauf der Reaktion und Beschaffenheit des Produktes; ihre Umbildung durch substanz- und strukturverändernde Massnahmen ruft daher Veränderungen jener hervor.

c) Durch den molekularmechanischen Eingriff des Mediums werden die Reaktionsschichten losgetrennt und aufgeteilt, so dass es zu einer Art Kolloidisierung des Ausgangskörpers kommt; sie erneuern sich aber immer wieder, solange Bleioxyd vorhanden ist, und bilden dauernd den Ort für die Entstehung und Formung des Umsetzungsproduktes.

d) Die Schichten selbst werden als gesonderter Strukturbestandteil der reagierenden Kleinkörper zu einem funktionell wichtigen Stück der von jenen getragenen Kleinraumsysteme; sie üben durch Regelung des Stoffaustausches spezifische Wirkungen aus und drücken durch ihre eigene Struktur dem in ihnen sich bildenden Feststoff den fundamentalen Zerteilungszustand auf, der die Beschaffenheit des gesamten Reaktionsproduktes bedingt.

3. Von diesen Ergebnissen aus wird der Blick noch einmal auf die Prozesse der Erzeugung von „Bleiweiss“ gelenkt, auf welche in der Einleitung hingewiesen wurde, und zu welchen die untersuchte Reaktion in Beziehung tritt, weil sie einen Körper von Bleiweisseigenschaften liefert. Die Resultate unserer Studien über jene sollten an dieser Stelle nicht erörtert werden; wir können aber auf Grund von ihnen behaupten, dass dieselben Prinzipien, die bei der Carbonatisierung von dispersem Bleioxyd in Funktion treten, grade auch bei den wichtigsten sonstigen Gewinnungsweisen, — den Kammerverfahren, die von metallischem Blei ausgehen, —

nachweisbar massgebend sind, bei anderen wahrscheinlich mitwirken. Nicht nur bilden örtliche Bindung und diachroner Verlauf der Reaktionen auch ihre Grundlage, sondern ebenso sind Entstehung und Formung des bas. Carbonates in autogene Reaktionsschichten verlegt, deren disperse Struktur eine Verteilung der Fällungsreaktion auf Kleinräume bewirkt und für den Fortgang der Vorgänge sowie die Beschaffenheit des Produktes den Ausschlag gibt. Mit diesem Mechanismus wird die Forderung erfüllt, die für ein bas. Bleicarbonat, das als „Bleiweiss" brauchbar sein soll, aufgestellt wird, nämlich, dass es in einer zwar krystallinen, aber bestimmten dispersen und aggregierten Form vorliegt.

4. Im Hinblick auf allgemeinere Gesichtspunkte, die wir bei unserer Untersuchung im Auge hatten, heben wir schliesslich noch folgendes hervor: Wir haben unsere Versuche mit einem dispersen Material angestellt, das als solches schon aus einem physikalisch-chemischen Prozess hervorgegangen ist, der Beeinflussungen durch Fremdstoffe während der Bildung weitgehend ausschliesst, so dass von der Seite des Ausgangskörpers her sehr einheitliche Bedingungen bestehen. Seine Dispersität fällt zwar an die Grenze, aber doch noch ins Bereich mikroskopischer Sichtbarkeit, und es war unsere ausdrückliche Absicht, in diesem Gebiete zu arbeiten, weil wir so durch unmittelbare Beobachtung zu Vorstellungen von Vorgängen kommen konnten, die für einen höheren Zerteilungszustand indirekt erschlossen werden müssen. Möglicherweise dürfen die im Sichtbaren gewonnenen Anschauungen in gewissem Umfange in kleinere Dimensionen transponiert werden; wahrscheinlicher ist, dass mit abnehmender Teilchengrösse andere Faktoren überwiegenden Einfluss bekommen und dadurch ganz andere Verhältnisse entstehen; wir gingen daher nicht darauf aus, durch unsere Versuche Aufschlüsse über das Verhalten eigentlicher kolloider Materie zu erhalten.

Vielmehr scheint uns grade das Gebiet der mikroskopischen Kleinkörper und entsprechender Reaktionskleinräume selbständiges Interesse zu verdienen. Dies ist nicht zum mindesten darin begründet, dass es das Dimensionsbereich vieler Kleinraumsysteme ist, die bei der anorganischen und organischen Stoff- und Körperbildung eine Rolle spielen. Tatsächlich ist wohl z. B. nicht zuviel gesagt, wenn wir meinen, dass speziell Feststellungen wie die über den Reaktionsmechanismus der Carbonatisierung von dispersem PbO Probleme der Funktion von Zellmembranen und deren Bedeutung als gesonderte Strukturteile des Zellsystems wiederspiegeln.

Chem. Institut der Universität Bern. Anorg. Abteilung.

Curriculum vitae.

Ich, Hermann Hostettler, wurde am 5. Sept. 1903 in Bern geboren. Ich besuchte die Volksschulen von Bern und bestand im März 1924 in Zürich die Eidg. Maturitätsprüfung. Bis Ende Wintersemester 1928/29 lag ich an der Universität Bern dem Studium der Chemie ob.